

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
事項と同一であることを証明する。

is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
in this Office.

願 年 月 日  
of Application:

1991年 1月23日

願 番 号  
Application Number:

平成 3年特許願第024024号

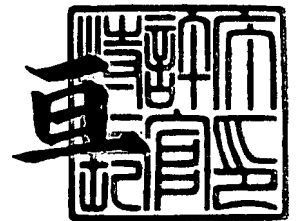
願 人  
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

1991年12月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

深 沢



出証平 03-109560

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK90275

【提出日】 平成 3年 1月23日

【あて先】 特許庁長官 植松 敏 殿

【国際特許分類】 B32B 7/00

【発明の名称】 撥水撥油性被膜及びその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地松下電器産業株式会社  
社内

【氏名】 小川 一文

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【郵便番号】 571

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代表者】 谷 井 昭 雄

【代理人】

【識別番号】 100095555

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満 4 丁目 9 番 2 号西天満ビル 2 1 0 号

【弁理士】

【氏名又は名称】 池 内 寛 幸

【電話番号】 06-361-9334

【代理人】

【識別番号】 100076576

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満 4 丁目 9 番 2 号西天満ビル 2 1 0 号

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐 藤 公 博

【電話番号】 06-361-9334

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 14,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003743

【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥水撥油性被膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に形成した撥水撥油性被膜であって、前記被膜は少なくとも微粒子及びシリケートガラスが混合された凸凹を有する層と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマー膜層または化学吸着単分子膜層とで構成されていることを特徴とする撥水撥油性被膜。

【請求項2】 微粒子及びシリケートガラスを混合し塗布したミクロンオーダーで凸凹な層と、フロロカーボン基およびクロロシラン基を含む物質が重合してなるフロロカーボン系ポリマー膜層またはフロロカーボン系化学吸着単分子膜層とで構成されており、表面が凸凹である請求項1の撥水撥油性被膜。

【請求項3】 表面にミクロンオーダーの凸凹を作成する工程とフロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を塗布する工程またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質混ぜた溶媒を塗布し、フロロカーボンポリマー膜を形成する工程と、加熱ベーキングを行なう工程を含むことを特徴とした撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項4】 表面にミクロンオーダーの凸凹を作成する工程が、微粒子及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後、基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程よりなる請求項3記載の表面が凸凹の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項5】 フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$ （ $n$ は0または整数、 $\text{R}$ はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ または酸素原子を含む置換基、 $\text{X}$ は $\text{H}$ またはアルキル基等の置換基、 $p$ は0または1または2）を用いる請求項3または4項記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項6】 フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiY}_q (\text{OA})_{3-q}$ （ $n$ は0または整数、 $\text{R}$ はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ または酸素原子を含む置換基、 $\text{Y}$ は $\text{H}$ またはアルキル基などの置換基、 $\text{OA}$ はアルコキシ基（ただし、 $\text{A}$ は $\text{H}$ またはアルキル基）、 $q$ は0または1または2）を用いる請求項3または4項記載の

撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項7】 微粒子として金属またはガラスなどのセラミックスを用いる請求項3または4項記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項8】 表面にミクロンオーダーの凸凹を作成する工程と、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ 、Xは官能基) を有するフロロカーボン系直鎖分子からなるフロロシラン系界面活性剤を基板上に化学吸着し単分子吸着膜を形成する工程とを含むことを特徴とする撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項9】 表面にミクロンオーダーの凸凹を作成する工程が、微粒子及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程よりなる請求項8記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は弗素含有の撥水撥油性被膜およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等には、耐熱性、耐候性、耐摩耗性の超薄膜コーティングが要望されている。

【0003】

従来より撥水撥油を目的とした広く用いられているコーティング膜の製造方法は、一般に、アルミニウム (Al) やガラス基体などの表面をブラスト処理、ワイヤーブラシや化学エッチング等で荒し、表面を粗面化処理し、さらにプライマー等を塗布した後、ポリ4フッ化エチレン等のフロロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた弗素エナメル等の塗料を塗布し乾燥後、400℃程度で1時間程度ベーキング (焼き付け処理) をおこない、基体表面にフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が用いられてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この方法では製造が容易である反面、ポリマーと基体は単にアンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基体との密着性に限界があり、また、コーティング膜表面は400℃の高温バークィングをおこなうため表面が平坦化されて良好な撥水撥油性が得られなかった。従って、電化製品や自動車、産業機器等の撥水撥油性のコーティング膜を必要とする機器の製造方法としては不十分であった。

#### 【0005】

本発明は前記従来技術の課題を解決するため、基体と密着性よく且つピンホール無く、しかも表面にミクロンオーダの小さな凸凹があり撥水撥油性が優れたフッ素を含有するコーティング膜を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の撥水撥油性被膜は、基材の表面に形成した撥水撥油性被膜であって、前記被膜は少なくとも微粒子及びシリケートガラスが混合された凸凹を有する層と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマー膜層または化学吸着単分子膜層とで構成されていることを特徴とする。

#### 【0007】

前記構成においては、微粒子及びシリケートガラスを混合し塗布したミクロンオーダで凸凹な層と、フロロカーボン基およびクロロシラン基を含む物質が重合してなるフロロカーボン系ポリマー膜層またはフロロカーボン系化学吸着単分子膜層とで構成されており、表面が凸凹であることが好ましい。

#### 【0008】

次に本発明の第1の撥水撥油性被膜の製造方法は、表面にミクロンオーダの凸凹を作成する工程とフロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を塗布する工程またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質混ぜた溶媒を塗布し、フロロカーボンポリマー膜を形成する工程と、加熱バークィングを行なう工程を含むことを特徴とする。

#### 【0009】

前記構成においては、表面にミクロンオーダの凸凹を作成する工程が、微粒子

及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後、基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程よりなることが好ましい。

#### 【0010】

また前記構成においては、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiX}_p \text{Cl}_{3-p}$  ( $n$ は0または整数、 $\text{R}$ はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ または酸素原子を含む置換基、 $\text{X}$ は $\text{H}$ またはアルキル基等の置換基、 $p$ は0または1または2)を用いることが好ましい。

#### 【0011】

また前記構成においては、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiY}_q (\text{OA})_{3-q}$  ( $n$ は0または整数、 $\text{R}$ はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ または酸素原子を含む置換基、 $\text{Y}$ は $\text{H}$ またはアルキル基などの置換基、 $\text{OA}$ はアルコキシ基(ただし、 $\text{A}$ は $\text{H}$ またはアルキル基)、 $q$ は0または1または2)を用いることが好ましい。

#### 【0012】

また前記構成においては、微粒子として金属またはガラスなどのセラミックスを用いることが好ましい。

#### 【0013】

次に本発明の第2の撥水撥油性被膜の製造方法は、表面にミクロンオーダの凸凹を作成する工程と、一端にクロロシラン基( $\text{SiCl}_n \text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ 、 $\text{X}$ は官能基)を有するフロロカーボン系直鎖分子からなるフロロシラン系界面活性剤を基板上に化学吸着し、フロロカーボン系化学吸着単分子膜を形成する工程とを含むことを特徴とする。

#### 【0014】

前記構成においては、表面にミクロンオーダの凸凹を作成する工程が、微粒子及びシリケートガラスを混合し基体表面に塗布した後基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程よりなることが好ましい。

#### 【0015】

#### 【作用】

前記本発明の撥水撥油性被膜の構成によれば、被膜は少なくとも微粒子及びシリケートガラスが混合された凸凹を有する層と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマー層または化学吸着単分子膜とで構成されているので、基体と密着性よく且つピンホール無く、しかも表面にミクロンオーダの小さな凸凹があり撥水撥油性が優れたフッ素を含有するコーティング膜とすることができる。

## 【0016】

また前記本発明の製造方法によれば、予めフロロカーボン系コーティング膜または化学吸着単分子膜形成用基体表面に、ガラス微粒子及びシリケートガラスを混合し塗布し表面がミクロンオーダで凸凹のガラス被膜を作成する工程を含めることにより、後工程で作成されたフロロカーボン系コーティング膜の表面に微細な凸凹を形成できる作用がある。従って、表面に任意の凸凹のあるきわめて撥水撥油性の優れたフロロカーボン系ポリマーまたは化学吸着単分子膜を形成できる。なお、このときフロロカーボン基を有するポリマーまたは分子は、 $-O-$ を介して基体と化学結合されているため、極めて密着性が優れている。

## 【0017】

また、このとき表面の凸凹の荒さは、シリケートガラスに添加する微粒子の直径と添加量で制御できる。

## 【0018】

また、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質としては、 $CF_3-(CF_2)_n-R-SiX_pCl_{3-p}$ 、さらにフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質としては、 $CF_3-(CF_2)_n-R-SiY_q(OA)_{3-q}$ を用いることが可能である。

## 【0019】

さらに、形成されたフロロカーボン系ポリマー膜の硬度を調節するためには、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒の場合は、前記物質の架橋剤として $SiX_sCl_{4-s}$ （XはHまたはアルキル基などの置換基、sは0または1または2）を添加して用い、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒の場合は、架橋剤として $SiY_t(OA)_{4-t}$ （Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基、（ただし、AはHま



たはアルキル基)  $t$  は0または1または2) を用いることで、作成されたフロロカーボン系ポリマー膜内の3次元架橋密度が調整でき、表面に任意の凸凹のあるフロロカーボン系ポリマー膜の硬度を制御できる作用がある。

#### 【0020】

##### 【実施例】

本発明は、コーティング膜形成用基体表面にガラス微粒子及びシリケートグラスを混合塗布し、基体諸とも加熱ベーキングを行なって表面がミクロンオーダーで凸凹なガラス被膜を作成する工程と、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を薄く塗布する工程またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質混ぜた溶媒を塗布し、ポリマー膜を形成する工程とにより表面が凸凹の撥水撥油性の優れた被膜の製造方法を提供するものである。

#### 【0021】

あるいは、基体表面にガラス微粒子及びシリケートグラスを混合し塗布して表面が凸凹のガラス被膜を作成する工程と基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程と一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ 、 $\text{X}$ は官能基) を有するフロロカーボン系直鎖分子からなるフロロシラン系界面活性剤を基板上に化学吸着し単分子吸着膜を形成する工程により表面が凸凹の撥水撥油性被膜の製造方法を提供するものである。

#### 【0022】

さらに詳しくは、微粒子及びシリケートグラスを混合し塗布した表面が凸凹の膜を介してフロロカーボン系ポリマー膜形成されていることを特徴とする表面が凸凹の撥水撥油性被膜およびその製造方法、あるいはガラス微粒子及びシリケートグラスを混合し塗布した層と、フロロカーボン基およびクロロシラン基を含む物質が重合してなる化学吸着単分子膜層とで構成されていることを特徴とする表面が凸凹の撥水撥油性被膜およびその製造方法に関するものである。

電化製品や自動車、産業機器等の撥水撥油性に優れた耐熱性、耐候性、耐摩耗性コーティングを必要とする機器の性能を向上させることにある。

#### 【0023】

以下具体的実験例について説明する。

## 【0024】

## 実施例1

例えば、図1に示すように、親水性基体1〔ガラス等のセラミクス、AlやCu等の金属や表面を親水化したプラスチック基板（プラスチックの様な表面に酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分処理して親水性化即ち表面に水酸基を導入しておけばよい。）〕の表面に、平均直径が10ミクロン程度のシリカ微粒子2（例えば、旭硝子製のマイクロシェヤアゲルDF10-60Aまたは120A等）及びシリケートガラス（例えば、信越化学工業製のハードコーティング剤KP-1100Aまたは1100Bや東京応化工業製のSi-80000等）を1:1程度の濃度で混合しキャスト法で塗布した後、500℃、30分加熱処理したりプラズマアッシング（300W、20分程度）行なうと表面にミクロンオーダーの凸凹のあるガラス層3が形成できる。次に、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒（例えば、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - \text{R} - \text{SiX}_p\text{Cl}_{3-p}$ （ $n$ は0または整数、 $\text{R}$ はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ 元素または酸素原子を含む置換基、 $\text{X}$ は $\text{H}$ またはアルキル基等の置換基、 $p$ は0または1または2）を数重量パーセントの濃度でノルマルヘキサデカン90%クロロホルム1%の溶媒に溶解したもの）を塗布し、水分を含む雰囲気中で200℃、30分程度ベーキングを行なうと、ガラス層3の表面は $-\text{OH}$ 基が露出しているため、フッ素を含むクロロシラン系界面活性剤のクロロシリル基と $-\text{OH}$ 基が脱塩酸反応して表面に $\text{Si}(\text{O}-)_3$ の結合が生成され、表面にミクロンオーダーの凸凹のあるガラス層表面にフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜4化学結合した状態で凸凹に形成される（図3）。

## 【0025】

例えば、微粒子として直径が約10ミクロンのDF10-60A、シリケートガラスとしてKP-1100Aを用いディップコートし350℃でバークすると、表面に10ミクロン程度の凸凹のあるガラス層が得られた。

## 【0026】

さらにその後、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃

度で溶かした80% n-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基板表面に塗布し、水分を含む雰囲気中で200℃、30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$  の結合が形成され、10ミクロン程度の凸凹を持つ1~5ミクロン厚さのフロロカーボン系ポリマー膜4が製造できた(図5)。なお、この塗膜は碁番目試験を行なっても殆ど剥離することがなかった。

#### 【0027】

このときまた、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{SiX}_s\text{Cl}_{4-s}$  (XはHまたはアルキル基などの置換基、sは0または1または2)を添加(例えば、 $\text{SiCl}_4$ を3重量パーセント)しておけば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$  の結合が $-\text{Si}(\text{O}-)_3$  の結合を介して3次元的に架橋されて、 $\text{SiCl}_4$ を添加してない場合に比べ約2倍の硬度のフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。

#### 【0028】

ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン程度の凹凸があるフロロカーボン系ポリマー膜の水に対する濡れ角度はおよそ130~140度であった。

#### 【0029】

##### 実施例2

実施例1と同様に、図1に示したように基体上に表面が凸凹なガラス層を形成した後、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜたアルコール溶媒(例えば、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{R}-\text{SiY}_q(\text{OA})_{3-q}$  (nは0または整数、Rはアルキル基エチレン基、アセチレン基、Siまたは酸素原子を含む置換基、YはHまたはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基(ただし、AはHまたはアルキル基)、qは0または1または2)を数パーセントの濃度でメタノールに溶解したもの)を塗布し、200℃、30分程度ベーキングを行なうとガラス層3は表面に-OH基が露出しているため、フッ素を含むアルコキシシラン系界面活性剤のアルコキシ基と-OH基が脱アルコール反応して表面に

$-\text{Si}(\text{O}-)_3$  の結合が生成され、凸凹なガラス層表面にフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜が実施例1と同様に形成される。

#### 【0030】

例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  を用い、1%程度の濃度で溶かしたエタノール溶液を調整し、前記表面に $\text{SiOH}$ 結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基板表面に塗布し、 $200^\circ\text{C}$ 、30分程度ベーキングを行なうと、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$  の結合が生成され、10ミクロン程度の凸凹のある1～5ミクロン厚さのフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。なお、この塗膜は碁番目試験を行なっても殆ど剥離することがなかった。

#### 【0031】

またこのときフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{SiY}_t(\text{OA})_{4-t}$  (Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基、(ただし、AはHまたはアルキル基) tは0または1または2) を添加(例えば、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  を5重量パーセント) しておけば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{O}-)_3$  の結合が、 $-\text{Si}(\text{O}-)_3$  の結合を介して3次元的に架橋されて、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  を添加してない場合に比べ約2～2.5倍の硬度のフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。

#### 【0032】

ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン程度の凹凸があるフロロカーボン系ポリマー膜に水滴5を滴下した場合、水滴は突起部でのみフロロカーボン系ポリマー膜と接触するので、図3に示した如く極めて撥水性が高く、水に対する濡れ角度はおよそ $135\sim 140$ 度であった。

#### 【0033】

このときまた、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に前記物質の架橋剤として $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  を10重量パーセント添加しておいた場合、約4倍の硬度のフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。

#### 【0034】

また、同様のコーティングをフロロカーボン系ポリマー(ポリ4フッ化エチレ

ン)の微粒子をさらに20%分散添加したフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を用いて行なった場合、硬度は従来並となったが従来に比べて極めて密着性が優れた撥水撥油性の高いフロロカーボン系ポリマー膜が製造できた。

## 【0035】

さらにまた、上記実施例では試薬として $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んで置けば、塗膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに10倍程度の硬度の塗膜も容易に得られる。

## 【0036】

またフロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にも、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が利用できる。

## 【0037】

## 実施例3

実施例1と同様に、図1に示したように基体上に表面が凸凹なガラス層を形成した後、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80%*n*-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に $\text{SiOH}$ 結合を数多く持つ単分子膜の形成された基板を30分程度浸漬すると、基板表面に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、フッ素を含む撥水撥油膜4(化学吸着単分子膜)がガラス層と化学結合した状態で凸凹に形成できた(図4)。なお、この撥水撥油膜4(単分子膜)は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。また、この場合、フロロカーボン基は配向した状態で表面に形成されるため、表面エネルギーが極めて低く、水に対する濡れ角度は135~145度であった。

## 【0038】

さらにまた、上記実施例では、フロロカーボン系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、単分子膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに硬度を向上させることも可能である。

#### 【0039】

なお、フロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 等が利用できる。

#### 【0040】

#### 【発明の効果】

以上説明した通り本発明を用いれば、AlやCu、ステンレスの様な金属や金属酸化物のセラミックスあるいはガラスやプラスチック基板にも、撥水撥油性膜の優れたフロロカーボン系ポリマー膜または単分子膜を基板と化学結合した状態で高密度にピンホール無く形成できる。従って、耐久性が極めて高く撥水撥油性の優れた高性能フロロカーボン系被膜を提供できる効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の撥水撥油性被膜の製造工程を説明するための工程断面概念図である。

【図2】本発明の撥水撥油性被膜の製造工程を説明するための工程断面概念図である。

【図3】本発明の撥水撥油性被膜上に水滴を滴下した場合の断面概念図である。

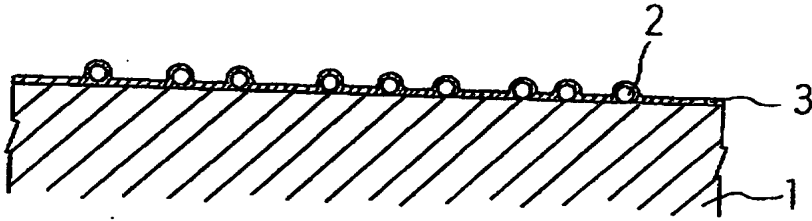
【図4】本発明の別の実施例における撥水撥油性被膜を分子レベルまで拡大した断面概念図である。

【図5】図2におけるA部分を分子レベルまで拡大した撥水撥油性被膜断面概念図である。

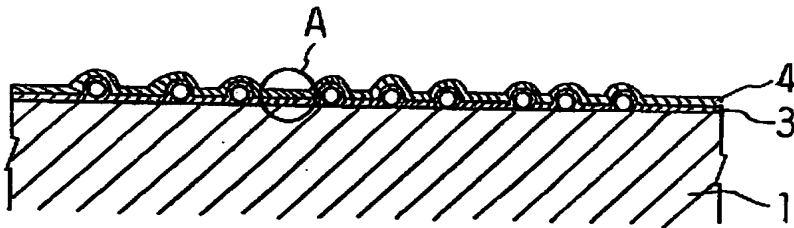
【符号の説明】 1…基体、 2…微粒子、 3…シリケートガラス膜、  
4…撥水撥油膜（単分子膜）、 5…水滴

【書類名】 図面

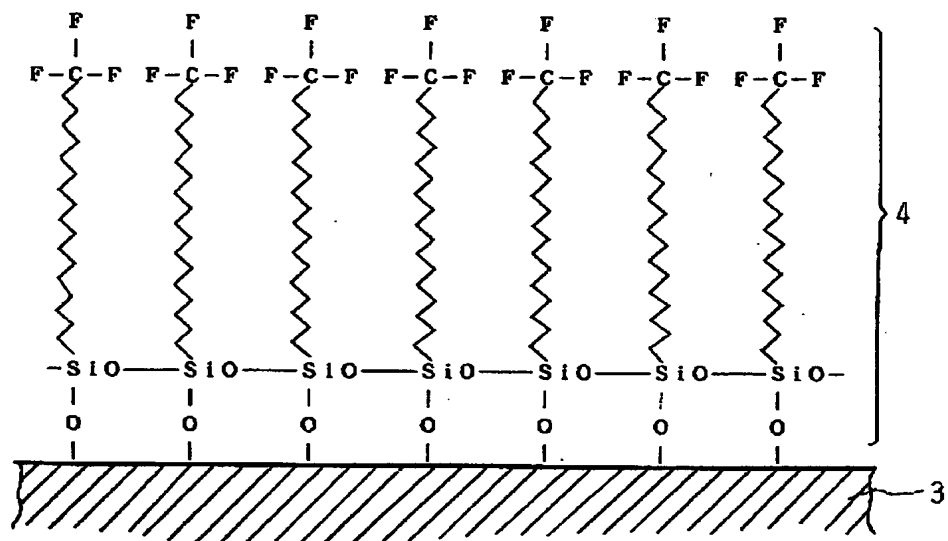
【図1】



【図2】

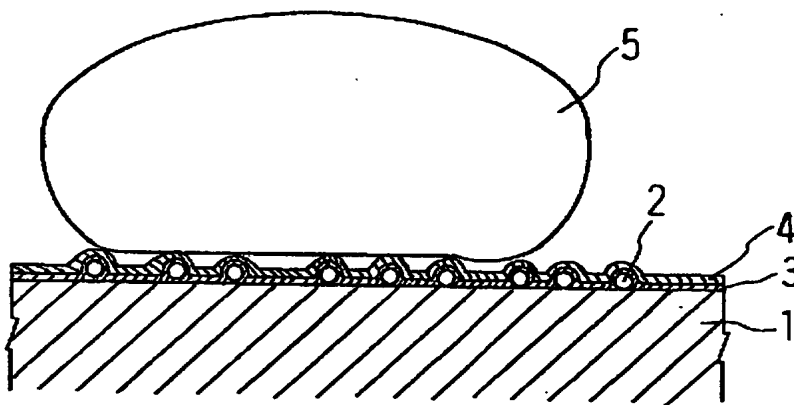


【图4】

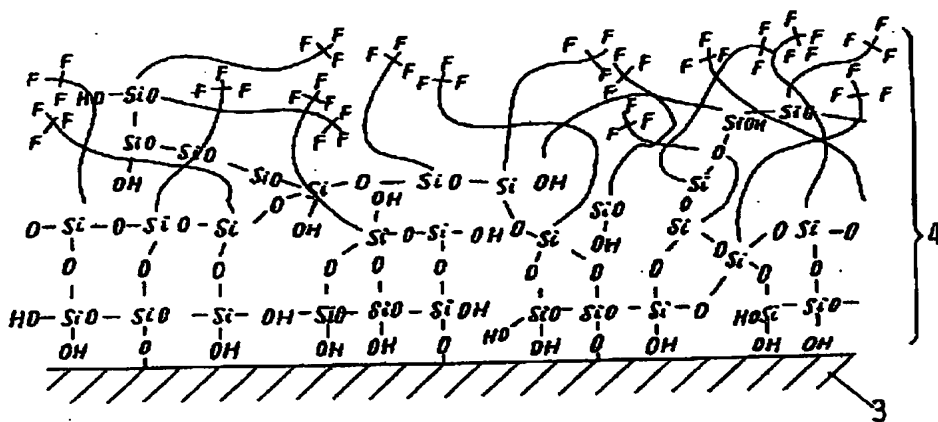




【図3】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 微粒子及びシリケートガラスが混合された凸凹を有する層と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマー層とをシロキサン結合によって化学結合し、撥水撥油性の高い単分子膜コーティング物体を提供する。

【構成】 基体表面にガラス微粒子及びシリケートガラスを混合塗布し、基体諸とも加熱ベーキングを行なって表面がマイクロオーダーで凸凹なガラス被膜を作成する工程と、フロロカーボン基とクロロシラン基又はアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を薄く塗布する工程または化学吸着する工程により表面が凸凹の撥水撥油性の優れた被膜を得る。

【選択図】 図4

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100095555

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビ  
ル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】 池内 寛幸

【代理人】 申請人

【識別番号】 100076576

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビ  
ル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】 佐藤 公博

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社